

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 269 819  
A2

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87115236.9

22 Anmeldetag: 17.10.87

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: C08G 18/10 , C08G 18/28 ,  
C08G 18/73 , C08G 18/75 ,  
C08G 18/83 , A61K 6/10 ,  
C08G 18/48 , C08G 18/12

30 Priorität: 30.10.86 DE 3636974

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.06.88 Patentblatt 88/23

64 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: BAYER AG  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Müller, Hanns Peter, Dr.  
Weizenfeld 36  
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)  
Erfinder: Schwabe, Peter, Dr.  
Dudweiler Strasse 17  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

54 Poly-(ether-urethan-harnstoff)Polyadditionsprodukte, ihre Herstellung, Abmischung enthaltend diese sowie ihre Verwendung als Abformmassen.

57 Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthaltende Polyadditionsprodukte mit Alkoxysilylendgruppen einer überwiegend linearen Molekülstruktur, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Dihydroxypolyethern und Alkoxysilylmonoaminen, Abmischungen enthaltend diese und ein Vernetzungsmittel, sowie die Verwendung der Abmischung im Dentalbereich.

EP 0 269 819 A2

Poly-(ether-urethan-harnstoff)Polyadditionsprodukte, ihre Herstellung, Abmischung enthaltend diese sowie ihre Verwendung als Abformmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthaltende Polyadditionsprodukte mit Alkoxysilylendgruppen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, eine Abmischung enthaltend die Polyadditionsprodukte und ein Vernetzer sowie ihre Verwendung zur Herstellung von dimensionsstabilen Abform- bzw. Dubliermassen, die insbesondere im Dentalbereich Anwendung finden.

Die Polyadditionsprodukte können insbesondere in Form von Pasten zur Herstellung genauer Abformungen bezahnter, teilbezahnter und unbezahnter Kiefer sowie von Gipsmodellen eingesetzt werden. Die zu diesem Zweck eingesetzte Mischung besteht aus einem Mehrkomponentensystem, welches erhältlich ist durch Mischen des einen Vernetzer enthaltenden Polyadduktes mit einer Katalysatorkomponente und Wasser. Diese Mischung vernetzt bei Raumtemperatur oder Körpertemperatur schnell und bildet dabei den Abdruck.

Abformmassen, die im Dentalbereich Anwendung finden, sind an sich bekannt (vgl. z.B. R.G. Craig, Restorative Dental Materials, The C.V. Mosby-Comp. St. Louis, Toronto, London, 1980, S. 1979 ff). An derartige Materialien werden insgesamt sehr hohe Anforderungen gestellt:

1. Angenehmer Geruch, Geschmack und ästhetisches Aussehen,
2. Die Massen dürfen keine toxischen oder irritierenden Bestandteile enthalten.
3. Die Massen müssen eine gute Lagerstabilität aufweisen.
4. Die Massen müssen wirtschaftlich herstellbar sein und präzise Abformungen ergeben.
5. Die Massen müssen leicht zu handhaben sein, ohne großen technischen Aufwand.
6. Die Härtingscharakteristik muß den klinischen Erfordernissen entsprechen.
7. Die ausgehärteten Massen müssen elastisch sein und dürfen sich nicht unter Zugbeanspruchung bleibend verformen.
8. Die ausgehärteten Massen müssen eine ausreichende Druckfestigkeit besitzen und dürfen nicht brechen.
9. Die ausgehärteten Massen müssen bei Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit solange dimensionsstabil sein, daß im Labor in angemessener Zeit exakte Gipsabdrücke hergestellt werden können.
10. Die ausgehärteten Massen dürfen keine Gipschädigungen hervorrufen und müssen mit anderen Abformmaterialien kompatibel sein.

Die bekannten Abformmassen des Standes der

Technik erfüllen insgesamt nicht alle oben genannten Anforderungen. So weisen Alginat-Abformmassen durch schnelles Verdunsten des Wassers Schrumpf auf und verspröden.

Polysulfid-Abformmassen sind dunkel gefärbt und enthalten Blei- oder Kupferverbindungen als Beschleuniger.

Polyether-Abformmassen enthalten Ethyleniminvernetzer und Polysiloxan-Abformmassen ergeben auf Grund ihrer Hydrophobie gelegentlich fehlerhafte Abdrücke, bedingt durch Feuchtigkeit in der Mundhöhle.

Die vorliegende Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Abformmassen zu vermeiden und darüber hinaus vernetzbare Polyadditionsprodukte zur Verfügung zu stellen, die neben einer physiologischen Unbedenklichkeit auch alle anderen aufgeführten Anforderungen erfüllen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthaltende Polyadditionsprodukte mit Alkoxysilylendgruppen einer überwiegend linearen Molekülstruktur mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 800 - 20 000,

gekennzeichnet durch

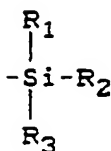
a) einen Gehalt an Polyethergruppen von 25 bis 90 Gew.-Teile, vorzugsweise von 50 bis 80 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt,

b) einem Gehalt an Urethangruppen  $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{--C--O--} \end{smallmatrix}$  von

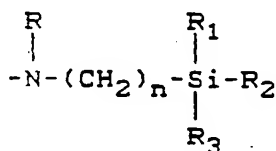
0,5 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt,

c) einen Gehalt an Harnstoffgruppen  $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{--NH--} \end{smallmatrix}$  von 0,5 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 - 8 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt und

d) einen Gehalt an endständigen Alkoxysilylgruppen



von 1 bis 25 Gew.-Teile, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt, wobei die Alkoxysilylgruppen im Polyaddukt über folgende Verbindungen eingebracht werden und folgende Formel aufweisen:



worin

n die Zahlen 1 bis 6, bevorzugt die Zahl 3 darstellt,

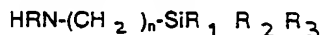
R Wasserstoff oder  $-(CH_2)_n-SiR_1R_2R_3$  bedeutet,

$R_1$  C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, bevorzugt Methoxy oder Ethoxy bedeutet,

$R_2$  und  $R_3$  die gleiche Bedeutung wie  $R_1$  aufweisen und zusätzlich die Methyl- oder Ethylgruppe darstellen.

Die erfindungsgemäßen Polyadditionsprodukte können hergestellt werden, indem man aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate mit Dihydroxypolyethern des mittleren Molgewichtsbereiches  $M_n$  von 300 bis 6000 umsetzt, wobei man gegebenenfalls zusätzlich noch aliphatische und/oder cycloaliphatische zweiwertige Alkohole eines mittleren Molgewichtes  $M_n$  von 62 bis < 300 zusetzt, und die erhaltenen Prepolymeren mit Alkoxysilylmonoaminen umsetzt, wobei man gegebenenfalls noch aliphatische und/oder cycloaliphatische Diamine mit primären Aminogruppen mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von 60 bis 300 mitverwenden kann, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Alkoxysilylmonoamine der Formel



mit den oben näher bezeichneten Bedeutungen zusetzt, wobei man ferner

b) pro 1 Gew.-Tl. Dihydroxypolyether - 0,05 bis 1,5 bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Tl. des Diisocyanates,

-0 bis 0,6, bevorzugt 0 bis 0,2 Gew.-Tl. des zweiwertigen Alkoholes,

-0,02 bis 0,40, bevorzugt 0,05 bis 0,2 Gew.-Tl. des Alkoxysilylmonoamins und

-0 bis 0,6, bevorzugt 0 bis 0,2 Gew.-Tl. des Diamins, einsetzt.

Die Umsetzung der Komponenten erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 150°C, bevorzugt von 60 bis 120°C.

Die gegebenenfalls eingesetzten Diamine dienen zur Einstellung des jeweils gewünschten Molekulargewichtes.

Geeignete Diisocyanate sind insbesondere solche mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen der Formel  $Q-(NCO)_2$ , in welcher Q für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen bzw. gemischt aliphatisch-cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen steht.

Beispiele derartiger Diisocyanate sind Ethylen-diisocyanat, Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan bzw. beliebige Gemische derartiger Diisocyanate. Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren cycloaliphatische bzw. gemischt aliphatisch-cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt. Besonders bevorzugt ist 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat).

Geeignete Dihydroxypolyether sind ebenfalls solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von  $BF_3$ , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, hergestellt. Vielfach sind solche Polyether bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyether) primäre OH-Gruppen aufweisen.

Geeignete Diamine sind vorzugsweise primäre Aminogruppen aufweisende aliphatische, cycloaliphatische oder gemischt aliphatisch-cycloaliphatische Diamine des Molekulargewichtsbereichs 60 bis 300. Beispiele sind Ethylendiamin, Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan

oder 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan (Isophorondiamin). Ganz besonders bevorzugt werden 4,4'-Diaminocyclohexylmethan oder das zuletzt genannte Isophorondiamin eingesetzt.

Als zweiwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 3-Methylpentandiol-(1,5), ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykole und Polybutylenglykole in Frage.

Geeignete Monoamine sind ebenfalls bekannt, hierbei handelt es sich vorzugsweise um die technisch gut zugänglichen  $\gamma$ -Aminopropyl-tri- $C_1$ - $C_4$ -alkoxysilane bzw. um Bis-(3- $C_1$ - $C_4$ -alkoxysilylpropyl)-amine, ganz besonders bevorzugt ist  $\gamma$ -Aminopropyl-triethoxysilan.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Abmischung des geschilderten Polyadditionsproduktes mit einem Vernetzungsmittel, wobei als Vernetzungsmittel bevorzugt Tetrakisäureester, insbesondere Tetraethoxysilan, und Polyalkoxypolysiloxane verwendet werden.

Bezogen auf 1 Gewichtsteil des Polyadditionsproduktes können 0,01 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gewichtsteile des Vernetzungsmittels eingesetzt werden.

Die Herstellung dieser Mischung erfolgt in einer dem Fachmann bekannten Weise, beispielsweise durch Mischen der Komponenten bei Raumtemperatur gegebenenfalls bei mäßig erhöhter Temperatur bis 60°C.

Für den Einsatz des erfindungsgemäßen Polyadditionsproduktes zu Dentalzwecken ist es empfehlenswert, der Abmischung bestehend aus Polyadditionsprodukt und Vernetzungsmittel noch einen Katalysator und Wasser zuzusetzen, damit die Vernetzung beschleunigt wird. Speziell Abformmassen, die in der Mundhöhle eines Patienten eingesetzt werden, sollten schnell dimensionsstabil aushärten.

Die Erfindung betrifft somit weiterhin Mischungen aus

A. der oben beschriebenen Abmischung des erfindungsgemäßen Polyadditionsproduktes mit einem Vernetzungsmittel und

B. in Gewichtsmengenverhältnissen von 1:0,01 bis 1:40 Wasser und Protonenspendern, bevorzugt von 1:0,05 bis 1:1, wobei in der Mischung die Komponente B mindestens in katalytischen Mengen anwesend sein muß.

Die Menge an Komponente B sollte bevorzugterweise nicht 40 Gew.-% überschreiten, wobei die gegebenenfalls mitbenutzten Füllstoffmengen unberücksichtigt bleiben.

Sowohl die Komponente A also auch die Komponente B können weitere übliche Hilfs- und/oder Zuschlagstoffe enthalten.

Unter Hilfs- und/oder Zuschlagstoffen versteht man beispielsweise Paraffine, Emulgatoren, Glycerin, Sorbit, Füllstoffe, z.B. Quarz-Cristobalitmehle, Calciumsulfat, Diatomeenerde, Silikate, gefülltes und pyrogenhergestelltes Siliciumdioxid mit unbeladener oder beladener Oberfläche.

Farbstoffe können zur Unterscheidung der Komponenten A und B eingesetzt werden, damit keine Verwechselungen beim Abmischen auftreten.

Weiterhin ist es zweckmäßig, Indikatoren z.B. Bromphenolblau zur Mischkontrolle zu verwenden. Solche Indikatoren zeigen an, wann das Abmischen der Komponenten A und B beendet werden kann. Das Ende wird durch Farbumschlag angezeigt.

Unter den Protonenspendern versteht man organische und/oder anorganische Säuren wie saure Ionenaustauscher, Phosphorsäure, Dibutylphosphorsäure, verd. Schwefelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Adipinsäure, etc. Bevorzugt ist die Weinsäure.

Die gebrauchsfähige Abformmasse härtet dann - je nach Einstellung - innerhalb der bei der Anwendung üblichen Zeit - abhängig von der Umgebungstemperatur - zu einem jedes Detail genau wiedergebenden elastischen Material aus.

Von dem ausgehärteten Material lassen sich Gipsmodelle oder Abformungen mit handelsüblichen Abformmassen herstellen.

Es ist als äußerst überraschend anzusehen, daß die erfindungsgemäßen Formulierungen Abformmassen ergeben, die beim Wiederabformen z.B. mit Gips keine Gipsschädigungen hervorrufen und daß die ausgehärteten Massen, obwohl sie Wasser enthalten, über einen längeren Zeitraum dimensionsstabil bleiben als vergleichsweise Hydrokolloide.

Die erfindungsgemäßen Massen zeichnen sich weiterhin dadurch aus, daß sie metallfrei aushärten und das vernetzte Material von eventuell vorhandener Feuchtigkeit gut benetzt wird.

Beispielhaft sei folgende Zusammensetzung der Komponente A erwähnt:

100 Gew.-Teile der Komponente A enthalten

- a) 20-50 Gew.-Teile erfindungsgemäßes Polyadditionsprodukt,
- b) 5-30 Gew.-Teile Tetraethoxysilan,
- c) 0-15 Gew.-Teile Paraffine,
- d) 0-70 Gew.-Teile Füllstoffe,
- e) 0-5 Gew.-Teile Emulgator,
- f) 0,01 Gew.-Teile Indikator, beispielhaft folgende der Komponente B:

100 Gew.-Teile der Komponente B enthalten

g) 5-30 Gew.-Teile organische oder anorganische Säuren,

h) 0,1-10 Gew.-Teile Wasser,

i) 0-10 Gew.-Teile Emulgator,

k) 0-10 Gew.-Teile Glycerin,

l) 0-70 Gew.-Teile Füllstoffe,

m) 0-10 Gew.-Teile Paraffine.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

### Beispiele

#### Beispiel 1

800 g (0,4 Mol OH) eines linearen Polyethers des MG 4000 (hergestellt durch Polyaddition von 87 Gew.-Tlen Propylenoxid auf Propylenglykol und anschließender Polyaddition von 13 Gew.-Tlen Ethylenoxid) werden 30 Minuten bei 120°C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Danach werden dem Ansatz 88,8 g (0,8 Mol NCO) Isophorondiisocyanat (im folgenden IPDI genannt) zugefügt und das ganze 3 Std. bei 120 bis 140°C unter Stickstoff gerührt. Anschließend wird die NCO-Zahl des Prepolymeren bestimmt:

NCO gef.: 1,70 %

NCO ber.: 1,89 %.

Zu dem Prepolymeren werden dann 88,4 g (0,4 Mol) 3-Aminopropyltriethoxysilan unter Rühren und Stickstoff bei 30°C innerhalb von 30 Minuten zuge tropft. Dabei erwärmt sich die Mischung auf 50°C. Man läßt anschließend bei 60°C 30 Min. nachreagieren. Im resultierenden Polyurethan-polyhamstoff läßt sich IR-spektroskopisch kein NCO mehr nachweisen. Man erhält auf diese Weise nach Abkühlen ein fast farbloses, klares, viskoses Produkt mit einem Gehalt an -HN-CO-NH-: 1,237 Gew.-% und einem Gehalt an endständigen Alkoxy-silylgruppen : 6,22 Gew.-%.

#### Beispiel 2

1000 g (0,5 Mol OH) eines linearen Polyethers des MG 4000 (hergestellt durch Polyaddition von 70 Gew.-Tlen Propylenoxid auf Propylenglykol und anschließender Polyaddition von 30 Gew.-Tlen Ethylenoxid) werden wie in Beispiel 1 entwässert. Bei 40°C werden dem Ansatz 111 g (1 Mol NCO) IPDI in einem Guß zugegeben und anschließend 1 Tropfen Zinnoktoat. Unter Rühren und Stickstoff wird der Ansatz auf 110°C geheizt und 40 Min. bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die NCO-Zahl des Prepolymeren bestimmt:

NCO gef.: 1,69 %

NCO ber.: 1,89 %.

Nach Abkühlen auf 60°C tropft man unter

Rühren und Stickstoff 110,5 g (0,5 Mol) 3-Aminopropyltriethoxysilan innerhalb von 10 Min. ein. Dabei erwärmt sich der Ansatz auf 75°C. Man läßt den Ansatz ohne weitere Heizung 30 Min. nachreagieren. Im resultierenden Polyurethan-polyhamstoff ist IR-spektroskopisch kein freies NCO mehr nachweisbar. Der Polyurethan-polyhamstoff ist farblos, klar und gut gießfähig mit einem Gehalt an -NH-CO-NH-: 2,37 Gew.-% und einem Gehalt an endständigen Alkoxy-silylgruppen : 6,22 Gew.-%.

#### Beispiel 3

1000 g (1 Mol OH) eines linearen Polyethers des MG 2000 (hergestellt durch Polyaddition von gleichen Gew.-Tlen Propylenoxid und Ethylenoxid auf Propylenglykol) werden wie im Beispiel 1 entwässert. Bei 80°C werden dem Ansatz 166,5 g (1,5 Mol NCO) IPDI in einem Guß zugegeben und anschließend 1 Tropfen Zinnoktoat. Unter Stickstoff wird der Ansatz bei 120°C 4 Std. gerührt. Anschließend wird die NCO-Zahl des Prepolymeren bestimmt:

NCO gef.: 1,79 %.

NCO ber.: 1,80 %.

Nach Abkühlen auf 60°C tropft man unter Rühren und Stickstoff 110,5 g (0,5 Mol) 3-Aminopropyltriethoxysilan zu. Danach ist der Ansatz NCO frei. Der Polyurethan-polyhamstoff ist eine farblose, klare, hochviskose Flüssigkeit mit einem Gehalt an -NH-CO-NH-: 2,27 Gew.-% und einem Gehalt an endständigen Alkoxy-silylgruppen von 5,95 Gew.-%.

#### Beispiel 4

Man verfährt wie im Beispiel 3 beschrieben, nur mit dem Unterschied, daß dem resultierenden Polyurethan-polyhamstoff nach der Herstellung 639 g Tetraethoxysilan zugegeben werden. Die homogene Mischung ist klar, farblos und besitzt eine Viskosität  $\eta_{25^\circ\text{C}}$ : 2016 mPas.

Die gebrauchsfertige Mischung enthält 1,51 Gew.-% -NH-CO-NH- und 3,96 Gew.-% endständig gebundene Alkoxy-silylgruppen und zusätzlich 50 Gew.-% Tetraethoxysilan.

#### Beispiel 5

In einem Planetenmischwerk wird unter Verwendung des in Beispiel 3 beschriebenen Polyurethan-polyhamstoffs eine erfindungsgemäße Abformmasse folgendermaßen hergestellt:

Komponente A

30 Gew.-Tle. Polyurethan-polyharnstoff aus Beispiel 3

15 Gew.-Tle. Tetraethoxysilan

11 Gew.-Tle. Paraffin

41 Gew.-Tle. Füllstoff

2,99 Gew.-Tle. Emulgator

0,01 Gew.-Tle. Indikator

werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt. Die Mischzeit bei 25°C beträgt 30 Min. bei 50 U/Min.

#### Komponente B

25 Gew.-Tle. 15 %ige Weinsäure

4 Gew.-Tle. Wasser

10 Gew.-Tle. Emulgator

3 Gew.-Tle. Glycerin

4 Gew.-Tle. Paraffin

54 Gew.-Tle. Füllstoffe

werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt. Die Mischzeit bei 25°C beträgt 30 Min. bei 50 U/Min.

Gleiche Gewichtsteile der Komponenten A und B werden intensiv vermischt und vernetzen zu einem elastischen Material innerhalb von 3 Minuten.

Die physikalischen Werte des Materials, gemessen nach ISO 4823, sind wie folgt:

Verarbeitungszeit : 2,5 Min.

Konsistenz : 45 mm

Bleibende Deformation : 2,3 %

Die Dimensionsänderung, gemessen nach ADA 19 bei Trockenlagerung, beträgt:

nach 6 Minuten : 0,6 %

nach 10 Minuten : 1,1 %

nach 120 Minuten : 2,2 %.

Die elastische Verformung, gemessen nach ADA 19, beträgt 9 %.

Zum Vergleich :

Die Dimensionsänderung einer Hydrokolloidabformmasse, kann bei Trockenlagerung nicht gemessen werden, da diese zu schnell austrocknen und unter Schrumpfung verspröden.

#### Beispiel 6

In einem Planetenmischwerk wird unter Verwendung des in Beispiel 3 beschriebenen Polyurethan-polyharnstoffs eine erfindungsgemäße Abformmasse folgendermaßen hergestellt:

#### Komponente A

50 Gew.-Tle. Polyurethan-polyharnstoff aus Beispiel 2

2 Gew.-Tle. Aerosil ( $\text{SiO}_2$ )

43 Gew.-Tle. Füllstoff (Quarzmehl)

5 Gew.-Tle. Emulgator

0,05 Gew.-Tle. Indikator (Bromphenolblau)

werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt. Die Mischzeit bei 25°C beträgt 30 Min. bei 50 U/Min.

#### Komponente B

3 Gew.-Tle. 1 M HCl in Wasser

12 Gew.-Tle. Emulgator

17 Gew.-Tle. Glycerin

10 Gew.-Tle. Paraffin (Vaseline)

55 Gew.-Tle. Füllstoffe (Quarzmehl)

3 Gew.-Tle. Aerosil ( $\text{SiO}_2$ )

werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt. Die Mischzeit bei 25°C beträgt 30 Min. bei 50 U/Min.

Gleiche Gewichtsteile der Komponenten A und B werden intensiv vermischt und vernetzen zu einem elastischen Material innerhalb von 5 Minuten.

Die physikalischen Werte des Materials, gemessen nach ISO 4823, sind wie folgt:

Verarbeitungszeit : 4 Min.

Bleibende Deformation: 1,1 %

Verträglichkeit mit Gips: keine Veränderungen

Die Dimensionsänderung, gemessen nach ADA 19 bei Trockenlagerung, beträgt:

nach 24 Stunden : 0,2 %

#### Ansprüche

1. Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthaltende Polyadditionsprodukte mit Alkoxysilylengruppen einer überwiegend linearen Molekülstruktur mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 800 - 20 000,

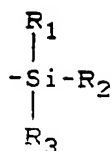
gekennzeichnet durch

a) einen Gehalt von Polyethergruppen von 25 bis 90 gew.-Teilen,

b) einen Gehalt von Urethangruppen ( $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ) von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen,

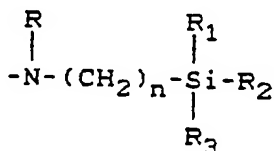
c) einen Gehalt von Harnstoffgruppen  $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$  von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen,

d) einen Gehalt von endständigen Alkoxysilylgruppen



von 1 bis 25 Gew.-Teilen

und wobei die Alkoxysilylgruppen im Polyaddukt über folgende Verbindungen eingebracht werden und folgende Formel aufweisen:



worin

n die Zahlen 1 bis 6 darstellt,

R Wasserstoff oder  $-(CH_2)_n-SiR_1 R_2 R_3$  bedeutet,

$R_1$   $C_1$  -  $C_4$  -Alkoxy bedeutet,

$R_2$  und  $R_3$  die gleiche Bedeutung wie  $R_1$  aufweisen und zusätzlich die Methyl-oder Ethylgruppe darstellen.

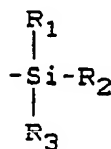
2. Polyadditionsprodukte gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch

a) einen Gehalt an Polyethergruppen von 50 bis 80 Gew.-Teilen,

b) einen Gehalt an Urethangruppen  $-(NH-C(=O)-O-)$  von 1 bis 8 Gew.-Teilen,

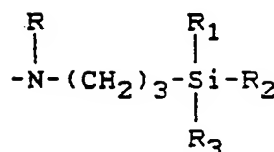
c) einen Gehalt an Harnstoffgruppen  $-NH-C(=O)-NH-$  von 1 - 8 Gew.-Teilen und

d) einen Gehalt an endständigen Alkoxysilylgruppen



von 2 bis 10 Gew.-Teilen.

3. Polyadditionsprodukte gemäß Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Alkoxysilylgruppen im Polyaddukt über folgende Verbindungen eingebracht werden, die folgende Formel aufweisen:



worin

R Wasserstoff oder  $-(CH_2)_n-SiR_1 R_2 R_3$  bedeutet,

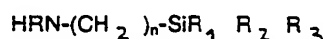
$R_1$  Methoxy oder Ethoxy bedeutet,

$R_2$  und  $R_3$  die gleiche Bedeutung wie  $R_1$  aufweisen und zusätzlich die Methyl-oder Ethylgruppe darstellen.

4. Verfahren zur Herstellung von Ether-, Urethan-und Harnstoffgruppen enthaltenden Polyadditionsprodukten mit Alkoxysilylendgruppen einer überwiegen linearen Molekülstruktur mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan-und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 800 - 20 000 indem man aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate mit Dihydroxypolyethern des mittleren Molgewichtsbereiches  $M_n$  von 300 bis 6000 umsetzt, wobei man gegebenenfalls zusätzlich noch aliphatische und/oder cycloaliphatische zweiwertige Alkohole eines mittleren Molgewichtes  $M_n$  von 62 bis < 300 zusetzt, und die erhaltenen Prepolymeren mit Alkoxysilylmonoaminen umsetzt, wobei man gegebenenfalls noch aliphatische und/oder cycloaliphatische Diamine mit primären Aminogruppen mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von 60 bis 300 mitverwenden kann,

dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Alkoxysilylmonoamine der Formel



mit den oben näher bezeichneten Bedeutungen zusetzt, wobei man ferner

b) pro 1 Gew.-Teil Dihydroxypolyether

-0,05 bis 1,5 Gew.-Teile des Diisocyanates,

-0 bis 0,6 Gew.-Teile des zweiwertigen Alkoholes,

-0,02 bis 0,40 Gew.-Teile des Alkoxysilylmonoamins und

-0 bis 0,6 Gew.-Teile des Diamins,

einsetzt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man

pro 1 Gew.-Teile Dihydroxypolyether

-0,1 bis 0,5 Gew.-Teile des Diisocyanates,

-0 bis 0,2 Gew.-Teile des zweiwertigen  
Alkoholes,

5

-0,05 bis 0,2 Gew.-Teile des Alkoxysilylmonoa-  
mins und

-0 bis 0,2 Gew.-Teile des Diamins,

10

einsetzt.

6. Verfahren gemäß Ansprüchen 4 und 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei  
Temperaturen von 20 bis 150°C erfolgt.

15

7. Abmischung eines Polyadditionsproduktes  
gemäß Ansprüchen 1 - 3 mit einem Vernetzungs-  
mittel.

8. Abmischung gemäß Anspruch 7 enthaltend  
0,01 bis 5 Gew.-Teile eines Vernetzungsmittels,  
bezogen auf 1 Gew.-Teil Polyadditionsprodukt.

20

9. Abmischung gemäß Anspruch 7 enthaltend  
0,1 bis 1 Gew.-Teil eines Vernetzungsmittels, bezo-  
gen auf 1 Gew.-Teil Polyadditionsprodukt.

10. Verfahren zur Herstellung einer Abmi-  
schung eines Polyadditionsproduktes und eines  
Vernetzungsmittels dadurch gekennzeichnet, daß  
man die Komponenten in bekannter Weise mischt.

25

11. Mischung enthaltend A eine Abmischung  
gemäß Ansprüche 7 bis 9 und B eine Abmischung  
enthaltend Wasser und Protonenspender in  
Gewichtsmengenverhältnissen von 1:0,01 bis 1:40,  
wobei die Komponente B mindestens in katalytisch  
wirkenden Mengen anwesend sein muß.

30

12. Mischung gemäß Anspruch 11 enthaltend  
als Komponente B eine Abmischung von Wasser  
und Protonenspendern in Gewichtsmengen-  
verhältnissen von 1:0,05 bis 1:1.

35

13. Verwendung der Mischung gemäß An-  
sprüche 11 und 12 als Abformmasse im Dentalbe-  
reich.

40

45

50

55

8